



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 17 756 A 1**

⑨ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 41 N 1/08**  
B 41 C 1/10  
G 03 F 7/00  
C 09 D 11/02

⑳ Aktenzeichen: 198 17 756.9  
㉑ Anmeldetag: 21. 4. 98  
㉒ Offenlegungstag: 5. 11. 98

**DE 198 17 756 A 1**

③① Unionspriorität:

848332 01. 05. 97 US  
848780 01. 05. 97 US

⑦① Anmelder:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

⑦④ Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,  
81541 München

⑦② Erfinder:

Ghosh, Syamal K., Rochester, N.Y., US; Chatterjee,  
Dilip K., Rochester, N.Y., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Laserabbildung auf einem lithographischen Druckelement aus einer Zirkonoxid-Aluminiumoxid-Verbundkeramik

⑤⑦ Wiederverwendbare lithographische Druckelemente werden aus einer Verbundkeramik aus einer Zirkonoxidlegierung und  $\alpha$ -Aluminiumoxid präpariert. Im Einsatz wird eine Druckfläche der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bildweise elektromagnetischer Strahlung, wie z. B. von einem Laser unter gesteuerten Bedingungen, ausgesetzt, um entweder ein lokalisiertes "Schmelzen" oder eine Ablation der Zirkonoxidlegierung in den belichteten Bereichen zu schaffen. Diese belichteten Bereiche werden von einem hydrophilen in einen oleophilen Zustand oder von einem oleophilen in einen hydrophilen Zustand übergeführt, wodurch eine lithographische Druckfläche erzeugt wird, die in Nicht-Bildbereichen hydrophil und in Bildbereichen oleophil ist und somit Drucktinte in Bildbereichen annehmen kann. Solche mit Tinte versehenen Bereiche können dann verwendet werden, um beim lithographischen Drucken ein Bild auf ein geeignetes Substrat zu übertragen. Die Druckelemente sind mit einem Laser direkt bebildbar und die Bilder löschar und können Druckplatten, Druckzylinder, Druckbänder und Druckhülsen einschließen.

**DE 198 17 756 A 1**

## Beschreibung

Diese Erfindung bezieht sich allgemein auf Lithographie und insbesondere auf neue und verbesserte Verfahren zum lithographischen Bilderzeugen und Drucken. Diese Erfindung bezieht sich, genauer gesagt, auf ein Verfahren zum Beibilden eines lithographischen Druckelements aus einer Zirkonoxid-Aluminiumoxid-Verbundkeramik unter Verwendung einer gesteuerten Laserbilderzeugung, so daß in den belichteten Bereichen der keramischen Druckfläche entweder ein lokalisiertes Schmelzen oder eine lokalisierte Ablation auftritt.

Die lithographische Drucktechnik basiert auf der Unvermischbarkeit von Öl und Wasser, bei der das ölige Material oder die Tinte vorzugsweise durch den Bildbereich zurückgehalten wird und das Wasser oder Wischwasser vorzugsweise durch den Nicht-Bildbereich zurückgehalten wird. Wenn eine geeignet präparierte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann Tinte aufgetragen wird, hält der Hintergrund oder Nicht-Bildbereich das Wasser zurück und weist die Tinte ab, während der Bildbereich die Tinte annimmt und das Wasser abweist. Die Tinte auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials übertragen, auf dem das Bild reproduziert werden soll, wie z. B. Papier, Kleidung und dergleichen. Im allgemeinen wird die Tinte auf ein Drucktuch (engl. blanket) genanntes Zwischenmaterial übertragen, das wiederum die Tinte auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf dem das Bild reproduziert werden soll.

Seit vielen Jahren wird Aluminium als ein Träger für die lithographischen Druckplatten verwendet. Um das Aluminium für eine solche Verwendung zu präparieren bzw. vorzubereiten, ist es üblich, es sowohl einem Granulierungsprozeß als auch einem anschließenden Eloxier- bzw. Anodisierungsprozeß zu unterziehen. Der Granulierungsprozeß dient dazu, die Adhäsion der anschließend aufgetragenen strahlungsempfindlichen Beschichtung zu verbessern und die Wasseraufnahmeigenschaften der Hintergrundbereiche der Druckplatte zu erhöhen. Das Granulieren beeinflusst sowohl die Qualität als auch die Haltbarkeit der Druckplatte, und die Qualität der Körnung ist ein kritischer Faktor, der die Gesamtqualität der Druckplatte bestimmt. Eine feine gleichmäßige Körnung, die frei von Grübchen ist, ist wesentlich, um die höchste Qualität zu liefern.

Sowohl mechanische als auch elektrolytische Granulierungsprozesse sind bekannt und werden bei der Herstellung lithographischer Druckplatten weithin verwendet. Optimale Ergebnisse werden gewöhnlich durch die Verwendung eines elektrolytischen Granulierens erzielt, das in der Technik auch als elektrochemisches Granulieren oder elektrochemisches Aufrauhn bezeichnet wird. Sehr viele verschiedene elektrolytische Granulierungsprozesse wurden zur Verwendung bei der Herstellung lithographischer Druckplatten vorgeschlagen. Die elektrolytischen Granulierungsprozesse sind in zahlreichen Artikeln beschrieben.

Bei der Herstellung lithographischer Druckplatten folgt dem Granulierungsprozeß typischerweise ein Anodisierungsprozeß, bei dem eine Säure, wie z. B. Schwefel- oder Phosphorsäure, verwendet wird. Danach folgt typischerweise ein Prozeß, der die Oberfläche hydrophil macht, wie z. B. ein Prozeß einer thermischen Silikatisierung oder Elektrosilikatisierung. Der Anodisierungsschritt dient dazu, eine anodische Oxidschicht zu schaffen, und wird vorzugsweise gesteuert, um eine Schicht von mindestens  $0,3 \text{ g/m}^2$  zu erzeugen. Prozesse zum Anodisieren von Aluminium, um eine anodische Oxidbeschichtung zu bilden, und anschließenden Hydrophilieren der anodisierten Oberfläche durch Verfahren, wie z. B. Silikatisierung, sind in der Technik sehr gut

bekannt und müssen hier nicht weiter beschrieben werden.

Beispiele der vielen Materialien, die beim Bilden hydrophiler Grenzschichten nützlich sind, sind Polyvinylphosphonsäure, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Silikate, Zirkonate und Titanate.

Das Ergebnis einer Anwendung eines Anodisierungsprozesses auf Aluminium ist die Bildung einer porösen Oxidschicht. Die Porengröße kann je nach den im Anodisierungsprozeß verwendeten Bedingungen sehr verschieden sein, liegt aber typischerweise in dem Bereich von  $0,1$  bis  $10 \mu\text{m}$ . Die Verwendung einer hydrophilen Grenzschicht ist wahlfrei, wird aber bevorzugt. Ob eine Grenzschicht verwendet wird oder nicht, der Aluminiumträger ist dadurch gekennzeichnet, daß er eine poröse verschleißfeste hydrophile Oberfläche aufweist, die sich speziell zur Verwendung beim lithographischen Drucken, besonders unter Umständen eignet, in denen lange Druckläufe erforderlich sind.

Bekanntlich gibt es eine große Auswahl an strahlungsempfindlichen Materialien, die für eine Bilderzeugung zur Verwendung im lithographischen Druckprozeß geeignet sind. Jede strahlungsempfindliche Schicht ist geeignet, die nach einer Belichtung und einem etwaigen notwendigen Entwickeln und/oder Fixieren eine Fläche bzw. einen Bereich in bildartiger Verteilung schafft, die zum Drucken verwendet werden kann.

Nützliche Zusammensetzungen zur Bearbeitung eines Negativs schließen diejenigen ein, die Diazoharze, mit Licht quervernetzbare Polymere und mit Licht polymerisierbare Zusammensetzungen enthalten. Nützliche Zusammensetzungen zur Bearbeitung eines Positivs schließen aromatische Diazooxidverbundstoffe ein, wie z. B. Benzochinondiazide und Naphthochinondiazide.

Lithographische Druckplatten des oben beschriebenen Typs werden üblicherweise mit einer Entwicklungslösung entwickelt, nachdem sie bildweise belichtet sind. Die Entwicklungslösung, die verwendet wird, um die Nicht-Bildbereiche der Bilderzeugungsschicht zu entfernen und dadurch den darunterliegenden porösen hydrophilen Träger freizulegen, ist typischerweise eine wäßrige alkalische Lösung und enthält häufig eine beträchtliche Menge eines organischen Lösungsmittels. Die Notwendigkeit, wesentliche Mengen einer alkalischen Entwicklungslösung zu verwenden und wegzuschaffen, ist in der Drucktechnik lange von erheblicher Bedeutung gewesen.

Seit vielen Jahren werden Anstrengungen unternommen, um eine Druckplatte herzustellen, die keine Entwicklung mit einer alkalischen Entwicklungslösung erfordert. Beispiele der vielen Referenzen in bezug auf frühere Anstrengungen schließen u. a. ein: US-A-3 506 779, US-A-3 549 733, US-A-3 574 657, US-A-3 793 033, US-A-3 832 948, US-A-3 945 318, US-A-3 962 513, US-A-3 964 389, US-A-4 034 183, US-A-4 054 094, US-A-4 081 572, US-A-4 334 006, US-A-4 693 958, US-A-4 731 317, US-A-5 238 778, US-A-5 353 705, US-A-5 385 092, US-A-5 395 729, EP-A-0 001 068 und EP-A-0 573 091.

Lithographische Druckplatten, die ausgelegt sind, um den Bedarf an einer Entwicklungslösung zu eliminieren, und bislang vorgeschlagen worden sind, leiden unter einem oder mehr Nachteilen, die ihre Nützlichkeit beschränkt haben. Beispielsweise wiesen sie keinen ausreichenden Unterscheidungsgrad zwischen oleophilen Bildbereichen und hydrophilen Nicht-Bildbereichen auf mit der Folge, daß die Bildqualität beim Drucken schlecht ist, oder wiesen oleophile Bildbereiche auf, die nicht ausreichend dauerhaft sind, um lange Druckläufe zu gestatten, oder wiesen hydrophile Nicht-Bildbereiche auf, die leicht zerkratzt und abgenutzt werden, oder waren unnötig kompliziert und teuer, weil sie eine mehrlagige Beschichtung auf dem Träger erforderten

Die oben beschriebenen lithographischen Druckplatten sind Druckplatten, die in einem Prozeß verwendet werden, der sowohl eine Drucktinte als auch wäßriges Wischwasser verwendet. In der lithographischen Drucktechnik sind auch sogenannte "wasserfreie" Druckplatten bekannt, die die Verwendung von Wischwasser nicht erfordern. Solche Platten haben eine lithographische Druckfläche, die aus oleophilen (Tinte annehmenden) Bildbereichen und oleophoben (Tinte abweisenden) Hintergrundbereichen besteht. Sie bestehen typischerweise aus einem Träger, z. B. Aluminium, einer lichtempfindlichen Schicht, die über dem Träger liegt, und einer oleophilen Silikongummischicht, die über der lichtempfindlichen Schicht liegt, und werden den Schritten einer bildweisen Belichtung ausgesetzt, gefolgt von einer Entwicklung, um die lithographische Druckfläche zu schaffen. Solche Druckplatten können unter Verwendung von Lasern direkt bebildert werden. Unter solchen Umständen "führt" typischerweise eine Laserbildbildung "eine Ablation aus", oder sie entfernt oder löst teilweise oder ganz eine oder mehr Schichten in den belichteten Bereichen.

Während solche Materialien und Bilderzeugungsverfahren erheblich von Nutzen sind, besteht eine Notwendigkeit, die "abgeschmolzenen" Trümmer (d. h. abgeschmolzene oder gelöste Trümmer von den Schichten) von den Druckplatten zu entfernen oder wegzuschaffen, bevor Tinte aufgetragen wird. Dies kann durch Wischen oder Waschen mit einem Lösungsmittel oder eine andere mechanische Einrichtung getan werden, wie z. B. US-5 378 580 beschrieben ist.

Keramische Druckelemente, die Druckzylinder einschließen, sind bekannt. US-A-5 293 817 beispielsweise beschreibt poröse keramische Druckzylinder mit einer aus Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Aluminiummagnesiumsilikat, Magnesiumsilikat oder Siliziumkarbid präparierten Druckfläche.

Es wurde auch entdeckt, daß Keramiklegierungen aus Zirkonoxid und einem sekundären Oxid, d. h.  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  oder ein Oxid von seltenen Erdmetallen, äußerst nützliche Druckelemente sind.

In der Technik sind einige "lösbbare" Platten bekannt, die wiederverwendet werden können. Diese haben aber aus einer Reihe von Gründen keine hohe Akzeptanz erfahren. Es wäre wünschenswert, eine Einrichtung zum Drucken eines oder mehrerer Bilder auf dem gleichen lithographischen Druckelement mit oder ohne Trümmerbeseitigung zu haben.

Obwohl die oben beschriebenen Keramiken aus einer Zirkonoxidlegierung mehrere Vorteile liefern, besteht ferner eine Notwendigkeit, eine Einrichtung zum Bebildern verbesserter Keramiken mit oder ohne Trümmerbeseitigung zu schaffen, die eine höhere Festigkeit, Bruchzähigkeit und Verschleißfestigkeit aufweisen.

Gemäß dieser Erfindung werden die oben beschriebenen Probleme mit einem Bilderzeugungsverfahren überwunden, das die Schritte aufweist:

A) Bereitstellen eines lithographischen Druckelements mit einer Druckfläche aus einer Verbundkeramik aus: (1) einer Zirkonoxidlegierung und (2) Aluminiumoxid, wobei die Verbundkeramik eine Dichte von 5,0 bis 6,05  $g/cm^3$  aufweist und zu 0,1 bis 50 Gewichtsprozent aus Aluminiumoxid besteht, und

B) Erzeugen eines Bildes auf der Druckfläche durch bildweises Belichten der Druckfläche mit durch einen Laser gelieferter elektromagnetischer Strahlung unter Verwendung der folgenden Sätze von Bedingungen 1) oder 2):

1) ein Durchschnittsleistungspegel von 0,1 bis 50 Watt, eine Spitzenleistung von 6000 bis 100 000 Watt (im gütemodulierten Modus),

eine Pulsrate von bis zu 50 kHz,  
eine Durchschnittspulsbreite von 50 bis 500  $\mu s$  und  
eine Scan-Geschwindigkeit von 30 bis 1000 mm/s,  
um die Zirkonoxidlegierung in den belichteten Bereichen der Druckfläche zu schmelzen, oder  
2) ein Durchschnittsleistungspegel von 0,1 bis 50 Watt,  
eine Spitzenleistung von 6000 bis 100 000 Watt (im gütemodulierten Modus)  
eine Pulsrate von bis zu 50 kHz,  
eine Durchschnittspulsbreite von 50 bis 300 ns und  
eine Scan-Geschwindigkeit von bis zu 3 m/s,  
um die Zirkonoxidlegierung in den belichteten Bereichen der Druckfläche einer Ablation zu unterziehen, wodurch die Druckfläche in den belichteten Bereichen der Druckfläche von einem hydrophilen in einen oleophilen Zustand oder von einem oleophilen in einen hydrophilen Zustand übergeführt und eine lithographische Druckfläche mit sowohl Bildbereichen als auch Nicht-Bildbereichen erzeugt wird.

Diese Erfindung liefert auch ein Verfahren zum lithographischen Drucken mit den Schritten:

- A) Bereitstellen des oben beschriebenen lithographischen Druckelements,
- B) Erzeugen eines Bildes auf dem Druckelement, wie oben beschrieben wurde,
- C) Zusammenbringen der lithographischen Druckfläche mit wäßrigem Wischwasser und einer lithographischen Drucktinte, wodurch eine mit Tinte versehene lithographische Druckfläche geschaffen wird, und
- D) Zusammenbringen der mit Tinte versehenen lithographischen Druckfläche mit einem Substrat, um dadurch die Drucktinte auf das Substrat zu übertragen, was darauf ein Bild erzeugt.

Solche Verfahren können zusätzlich weitergeführt werden, indem die Tinte von der Druckfläche gesäubert, das Bild darauf gelöscht und das Druckelement erneut bebildert wird, wie unten ausführlicher beschrieben wird. Die Erfindung kann in dieser Weise verwendet werden, um ein wiederverwendbares lithographisches Druckelement zu schaffen.

Die in dieser Erfindung nützlichen Druckelemente weisen mehrere Vorteile auf. Beispielsweise ist keine chemische Bearbeitung erforderlich, so daß der Aufwand, die Kosten und Umweltbeeinträchtigungen, die mit der Verwendung wäßriger alkalischer Entwicklungslösungen verbunden sind, vermieden werden. Eine Ofentrocknung nach einer Belichtung oder eine Drucktuchbelichtung durch Quellen für ultraviolettes oder sichtbares Licht, wie sie bei vielen lithographischen Druckplatten gewöhnlich verwendet werden, ist nicht erforderlich. Eine bildweise Belichtung des Druckelements kann direkt mit einem fokussierten Laserstrahl ausgeführt werden, der die keramische Oberfläche von einem hydrophilen in einen oleophilen Zustand oder von einem oleophilen in einen hydrophilen Zustand umwandelt. Eine Belichtung mit einem Laserstrahl ermöglicht, daß das Druckelement ohne den Bedarf an Zwischenfilmen und herkömmlichen zeitraubenden optischen Druckverfahren direkt von digitalen Daten aus präpariert wird. Weil keine chemische Bearbeitung, kein Wischen, Bürsten, keine Ofentrocknung oder irgendeine andere Behandlungsart erforder-

lich ist, ist es möglich, das Druckelement direkt auf der Druckpresse zu belichten, indem die Presse mit einer Laserbelichtungsvorrichtung und einer geeigneten Einrichtung zum Steuern der Position der Laserbelichtungsvorrichtung ausgestattet wird.

Noch ein weiterer Vorteil ist, daß das Druckelement gut mit herkömmlichen Wischwassern und herkömmlichen lithographischen Drucktinten arbeitet, so daß keine neuartigen oder teuren chemischen Zusammensetzungen erforderlich sind. Die Druckelemente sind auch so konstruiert, daß sie "löschar" sind, wie unten beschrieben wird. Das heißt, die Bilder können gelöscht und die Druckelemente wieder verwendet werden.

Eine Bebilderung der Druckelemente in der praktischen Anwendung dieser Erfindung wird unter gesteuerten Bedingungen einer Laserbestrahlung ausgeführt, so daß die belichteten Gebiete der Druckfläche entweder "geschmolzen" oder einer Ablation unterzogen, gelöst oder weggebrannt werden. So schmilzt der oben beschriebene Satz von Bedingungen 1) die Zirkonoxidlegierung in der Verbundkeramik in den belichteten Bereichen bzw. Flächen, weil die Bestrahlung eine ausreichende lokalisierte Wärme erzeugt, um die Temperatur in diesen Bereichen auf oberhalb des Schmelzpunktes des Verbundstoffes zu bringen. Auf diese Weise wird die Notwendigkeit vermieden, aus der Bilderzeugung resultierende Trümmer wegzuwischen, abzuwaschen oder auf andere Weise zu entfernen.

In anderen Ausführungsformen unterzieht der oben identifizierte Satz von Bedingungen 2) die Druckfläche effektiv einer Ablation. Falls die Keramikschicht dick genug ist, werden so Grübchen in den belichteten Gebieten nach den Bedingungen einer Laserbestrahlung gebildet. Die Bodenfläche der "Grübchen" kann tatsächlich eine zumindest teilweise "geschmolzene" Verbundkeramik aufweisen. Falls die Verbundkeramikschrift sehr dünn ist, kann die Ablation sie ganz hinab bis zum darunterliegenden Substrat (wie z. B. einem Metall oder Polymer) entfernen.

Die in dieser Erfindung verwendete Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid weist viele Eigenschaften auf, die sie für die Verwendung beim lithographischen Drucken besonders nützlich machen. So ist die Keramikoberfläche z. B. extrem haltbar, abriebfest und verschleißfest. Lithographische Druckelemente, die diese Oberfläche nutzen, können eine praktisch unbeschränkte Zahl von Kopien, z. B. Druckdurchläufe von bis zu mehreren Millionen Malen, erzeugen. Weil sehr wenig Aufwand erforderlich ist, um das Element zum Drucken vorzubereiten, ist es andererseits auch zur Verwendung in sehr kurzen Druckdurchläufen für die gleichen oder verschiedene Bilder geeignet. Die Unterscheidung zwischen oleophilen Bildbereichen und hydrophilen Nicht-Bildbereichen ist ausgezeichnet. Das Druckelement kann aus (unten beschriebenen) mehreren verschiedenen Formen bestehen und folglich biegsam, halbhart oder steif bzw. hart sein. Es kann schnell und einfach verwendet werden, die Bildauflösung ist sehr hoch, und die Bilderzeugung ist besonders gut für Bilder geeignet, die elektronisch eingefangen oder digital gespeichert sind.

Die in dieser Erfindung nützlichen lithographischen Druckelemente zeigen außergewöhnliche verschleißfeste Charakteristiken, die diejenigen der herkömmlichen gekörnten und anodisierten Aluminiumdruckplatten weit übertreffen. Sie weisen außerdem eine größere Festigkeit, Bruchzähigkeit und Verschleißfestigkeit gegenüber anderen keramischen Druckelementen auf, einschließlich denjenigen mit einer Druckfläche, die nur aus Zirkonoxid oder Legierungen aus Zirkonoxid und einem sekundären Oxid präpariert sind, wie oben beschrieben wurde.

Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist, daß sie wegen

der geringeren Dichte des darin enthaltenen Aluminiumoxids leichter (weniger dicht) als die Zirkonoxidlegierungskeramiken sind. Das Aluminiumoxid hat außerdem eine niedrigere Oberflächenenergie und einen niedrigeren Schmelzpunkt, so daß die Bildunterscheidung besser ist, und eine Bilderzeugung kann bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden. Da die Keramik Aluminiumoxid enthält, wird ferner die Porosität müheloser gesteuert.

Ein weiterer Vorteil lithographischer Druckelemente, die aus Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid wie hierin beschrieben präpariert sind, ist noch, daß sie im Gegensatz zu herkömmlichen lithographischen Druckplatten löschar und wiederverwendbar sind. Nachdem die Drucktinte von der Druckfläche unter Verwendung bekannter Vorrichtungen und Prozeduren entfernt worden ist, können somit beispielsweise die oleophilen Bildbereiche der Druckfläche durch thermisch aktivierte Oxidation oder laserunterstützte Oxidation gelöscht werden. Das Druckelement kann folglich wiederholt bebildert, gelöscht und erneut bebildert werden.

Die Verwendung von Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid als direkt mit einem Laser bebildbare, löschar Druckelemente in Anwendungen "direkt auf die Platte" ist bislang nicht offenbart worden und stellt einen wichtigen Fortschritt in der lithographischen Drucktechnik dar.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand schematischer Zeichnungen mit weiteren Einzelheiten erläutert. Es zeigen:

**Fig. 1** eine sehr schematische fragmentarische isometrische Ansicht eines in dieser Erfindung nützlichen Druckzylinders, der ganz aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid besteht,

**Fig. 2** eine sehr schematische fragmentarische isometrische Ansicht eines Druckelements, das aus einem Nichtkeramikkern und einer Schicht oder Hülse aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid besteht,

**Fig. 3** eine sehr schematische fragmentarische isometrische Ansicht einer hohlen Druckhülse dieser Erfindung aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid,

**Fig. 4** eine sehr schematische isometrische Teilansicht eines Druckbandes, das ganz aus einer Bahn aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid besteht,

**Fig. 5** eine sehr schematische Seitenansicht eines Druckbandes in Form einer fortlaufenden Bahn, die auf einen Satz Rollen montiert ist, und

**Fig. 6** einen stark vergrößerten Schnitt einer in dieser Erfindung nützlichen Druckplatte mit einer Schicht aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid, um eine Druckfläche zu schaffen.

Eine vorwiegend aus Zirkonoxid mit stöchiometrischer Zusammensetzung bestehende Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid ist hydrophil. Ein Überführen des Zirkonoxids von einer stöchiometrischen Zusammensetzung in eine substöchiometrische Zusammensetzung ändert es von hydrophil in oleophil. In einer Ausführungsform weist somit das lithographische Druckelement eine hydrophile Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid mit stöchiometrischer Zusammensetzung auf, und die bildweise Belichtung (mit elektromagnetischer Bestrahlung) wandelt es in den belichteten Gebieten (Bildbereiche) in eine oleophile substöchiometrische Zusammensetzung um, wobei unbelichtete (Hintergrund) Bereiche hydrophil gelassen werden.

In einer alternativen Ausführungsform weist das lithographische Druckelement eine oleophile Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid mit substöchiometrischer Zusammensetzung auf, und eine bildweise Belichtung (mit elektromagnetischer Bestrahlung, gewöhnlich mit sichtba-

rer oder infraroter Bestrahlung) wandelt es in den belichteten Gebieten in eine hydrophile stöchiometrische Zusammensetzung um. In diesem Fall dienen die belichteten Gebiete als der Hintergrund (oder Nicht-Bildbereiche), und die unbelichteten Gebiete dienen als die Bildbereiche.

Die hydrophile Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid weist somit das stöchiometrische Oxid  $ZrO_2$  auf, während die oleophile Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid das substöchiometrische Oxid  $ZrO_{2-x}$  aufweist. Die Änderung von einer stöchiometrischen in eine substöchiometrische Zusammensetzung wird durch Reduktion erreicht, während die Änderung von einer substöchiometrischen Zusammensetzung in eine stöchiometrische Zusammensetzung durch Oxidation erzielt wird.

Das lithographische Druckelement besteht ganz, oder hat zumindest eine Druckfläche, aus einem Verbundstoff (oder Gemisch) aus: (1) einer Legierung aus Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) und einem (unten beschriebenen) sekundären Oxid oder Dotierungsstoff und (2) Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ). Die Zirkonoxidlegierung besteht aus 50 bis zu 99,9 Gewichtsprozent des Verbundstoffes. Somit kann das Aluminiumoxid zu 0,1 bis 50 Gewichtsprozent vorhanden sein. Die Menge einer Zirkonoxidlegierung beträgt vorzugsweise 70 bis 90 Gewichtsprozent, und eher vorzugsweise 75 bis 85 Gewichtsprozent, wobei der Rest Aluminiumoxid ist.

Die Zirkonoxidlegierung enthält Zirkonoxid, das mit einem sekundären Oxid "dotiert" ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ , Oxiden von seltenen Erdmetallen (wie z. B.  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  und  $Pr_2O_3$ ) und Kombinationen oder Mischungen irgendwelcher dieser sekundären Oxide besteht. Das bevorzugte sekundäre Oxid ist  $Y_2O_3$ .

Folglich wird am ehesten eine mit Yttriumoxid dotierte Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bevorzugt.

Das molare Verhältnis des sekundären Oxids (Dotierungsstoffes) zu Zirkonoxid in der Legierung reicht vorzugsweise von 0,1 : 99,9 bis 25 : 75 und liegt eher vorzugsweise zwischen 0,5 : 99,5 und 5 : 95. Der Dotierungsstoff ist besonders nützlich beim Unterstützen der Umwandlung der bei hoher Temperatur stabilen Phase des Zirkonoxids (besonders der tetragonalen Phase) in den metastabilen Zustand bei Raumtemperatur. Er liefert auch verbesserte Eigenschaften, wie z. B. eine hohe Festigkeit und erhöhte Bruchzähigkeit und Beständigkeit gegen Abnutzung, Abrieb und Korrosion.

Das in dieser Erfindung verwendete Zirkonoxid kann in irgendeiner kristallinen Form oder Phase, einschließlich der tetragonalen, monoklinen und kubischen Formen, vorliegen oder aus Mischungen von zwei oder mehr solchen Phasen bestehen. Die vorwiegend tetragonale Form von Zirkonoxid wird wegen ihrer hohen Bruchzähigkeit bevorzugt; besonders wenn die Zirkonoxidlegierung 80% oder mehr des Verbundstoffes umfaßt. Mit "vorwiegend" ist gemeint, daß 80 bis 100% des Zirkonoxids aus der tetragonalen kristallinen Form bestehen. Verfahren zum Umwandeln einer Form von Zirkonoxid in eine andere sind in der Technik bekannt.

Das Aluminiumoxid in dem Verbundstoff ist in der rhomboedrischen Form oder Phase (diese kann durch einen Kristallographen als hexagonal indexiert werden) und ist als  $\alpha$ -Aluminiumoxid bekannt.

Ein bevorzugter Verbundstoff weist somit mit einem sekundären Oxid (wie oben angeführt) dotiertes, vorwiegend tetragonales Zirkonoxid in Beimischung mit vorwiegend  $\alpha$ -Aluminiumoxid auf. Es wird bevorzugt, daß dieser Verbundstoff 80 bis 99,9 Gewichtsprozent einer Legierung, die aus 100% tetragonalem Zirkonoxid besteht, das mit bis zu 3% (auf der Basis des Zirkonoxidgewichts) Yttriumoxid do-

tiert ist, in Beimischung mit 0,1 bis 20 Gewichtsprozent von 100%  $\alpha$ -Aluminiumoxid aufweist.

Die in dieser Erfindung verwendete Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid kann durch Belichtung mit Infrarotstrahlung bei einer Wellenlänge von 1064 nm (oder 1,064  $\mu m$ ) effektiv von einem hydrophilen in einen oleophilen Zustand umgewandelt werden. Strahlung dieser Wellenlänge dient dazu, stöchiometrisches Zirkonoxid, das stark hydrophil ist, in substöchiometrisches Zirkonoxid umzuwandeln, das stark oleophil ist, indem eine Reduktionsreaktion unterstützt wird. Die Verwendung von Nd:YAG-Lasern, die bei 1064 nm emittieren, wird für diesen Zweck besonders bevorzugt.

Eine Umwandlung von einem oleophilen in einen hydrophilen Zustand kann durch Belichtung mit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 488 nm (oder 0,488  $\mu m$ ) effektiv erreicht werden. Strahlung dieser Wellenlänge dient dazu, durch Fördern einer Oxidationsreaktion das substöchiometrische oleophile Zirkonoxid in das stöchiometrische hydrophile Zirkonoxid umzuwandeln. Argonlaser, die bei 488 nm emittieren, werden für diesen Zweck besonders bevorzugt. Kohlendioxidlaser, die im Infraroten (z. B. 10 600 nm oder 10,6  $\mu m$ ) strahlen, sind aber auch nützlich.

Obgleich ein Erwärmen von substöchiometrischem Zirkonoxid oder Zirkonoxidlegierungen von 150 auf 250°C das Zirkonoxid auch in einen stöchiometrischen Zustand umwandeln kann, kann das Zirkonoxid der hierin beschriebenen Verbundstoffe aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bei einer höheren Temperatur, z. B. von 300 bis 500°C, ähnlich umgewandelt werden.

Die in dieser Erfindung nützlichen Druckelemente können jede zweckmäßige Form haben, einschließlich Druckplatten, Druckzylinder, Druckhülsen und Druckbänder (einschließlich biegsamer Druckbahnen), sind aber darauf nicht beschränkt.

Druckplatten können jede geeignete Größe und Form (z. B. viereckig oder rechteckig) aufweisen und durchgehend aus der (monolithischen) Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bestehen oder eine Schicht der Verbundkeramik aufweisen, die auf einem geeigneten Metall- oder Polymersubstrat (mit einer oder mehr wahlfreien Zwischenschichten) angeordnet ist. Solche Druckplatten können unter Verwendung bekannter Verfahren präpariert werden, die ein Formen von Legierungspulvern in die gewünschte Form (z. B. isostatisches Pressen, Trockenpressen oder Spritzgießen) und anschließendes Sintern bei geeigneten hohen Temperaturen, wie z. B. von 1200 bis 1600°C, während einer geeigneten Zeitspanne (1 bis 3 Stunden) in Luft oder Sauerstoff einschließen. Alternativ dazu können sie durch thermisches Sprühbeschichten oder Aufdampfen eines Zirkonoxid-Aluminiumoxidgemisches auf einem geeigneten halbharten oder harten Substrat präpariert werden.

Druckzylinder und -hülsen können durchgehend aus der angegebenen Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bestehen, oder der Druckzylinder oder die Hülse kann die Keramik nur als Außenschicht auf einem Substrat aufweisen. Hohle oder massive Metallkerne werden nach Wunsch als Substrate verwendet. Solche Druckelemente können unter Verwendung der für die Druckplatten oben beschriebenen Verfahren als monolithische Elemente präpariert oder um einen Metallkern angepaßt werden.

Im Hinblick auf die Druckplatten, Druckzylinder und Druckhülsen weist die Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid im allgemeinen eine sehr niedrige Porosität, d. h. weniger als 0,1%, eine Dichte von 5,0 bis 6,05 g/cm<sup>3</sup> (vorzugsweise 5,0 bis 5,5 und eher vorzugsweise 5,3 bis 5,4 g/cm<sup>3</sup> für bevorzugte Verbundstoffe) und eine Korngröße von 0,2 bis 1  $\mu m$  (vorzugsweise von 0,2 bis

0,8 µm) auf. Eine nützliche Dicke der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid für solche Druckelemente ist dem Fachmann ohne weiteres klar.

Die beim Präparieren von Druckbändern nützlichen Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid weisen eine etwas höhere Porosität auf, d. h. im allgemeinen bis zu 2% und vorzugsweise von 0,2 bis 2%, um sie genügend biegsam zu machen. Die Dichte des Materials reicht im allgemeinen von 5 bis 5,5 g/cm<sup>3</sup> und vorzugsweise von 5 bis 5,2 g/cm<sup>3</sup> (für den bevorzugten, mit 3 Gewichtsprozent Yttriumoxid dotierten Verbundstoff aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid). Im allgemeinen haben sie eine Korngröße von 0,2 bis 1 µm und vorzugsweise von 0,2 bis 0,8 µm. Die addierte Porosität liefert eine gewünschte Biegsamkeit.

Die keramischen Druckbänder haben eine Durchschnittsdicke von 0,5 bis 5 mm und vorzugsweise von 1 bis 3 mm. Eine Dicke von 2 mm liefert eine optimale Biegsamkeit und Festigkeit. Die Druckbänder können entweder auf einem harten oder halbharten Substrat gebildet werden, um einen Verbundstoff mit einer Keramik zu schaffen, die eine Druckfläche liefert, oder sie können in monolithischer Form vorliegen.

Die in dieser Erfindung nützlichen Druckelemente können eine Druckfläche aufweisen, die (wie unten beschrieben ist) extrem poliert oder unter Verwendung eines beliebigen herkömmlichen (chemischen oder mechanischen) Strukturierverfahrens strukturiert ist. Außerdem können Glasperlen in die Keramik eingebracht werden, um eine geringfügig strukturierte oder "mattierte" Druckfläche zu schaffen. Die Porosität der Druckelemente kann auf mehrere Arten geändert werden, um eine Wasserverteilung beim Drucken zu steigern und die Biegsamkeit des Druckelements zu erhöhen, wo es notwendig ist.

Die Verfahren zum Herstellen von Gegenständen aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid bestehen aus einem Mischen gewünschter Mengen eines hochreinen dotierten Zirkonoxidpulvers mit hochreinem Aluminiumoxidpulver, Verdichten bzw. Kompaktieren des resultierenden Verbundpulvergemisches unter Verwendung eines in der Technik bekannten Verfahrens (wie z. B. Trockenpressen, Spritzgußformen oder kaltes isostatisches Pressen) und Sintern bei einer geeigneten Temperatur. Die Auflösung von mit Lasern geschriebenen Bildern auf Verbundkeramikflächen aus Zirkonoxid hängt nicht nur von der Größe des Laserflecks und seiner Wechselwirkung mit dem Material, sondern auch von der Dichte und Korngröße der Verbundstoffe aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid ab. Die Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid sind wegen ihrer hohen Dichte und feinen Korngröße zur Verwendung beim lithographischen Drucken besonders wirkungsvoll. Die Dichte und Porosität der keramischen Druckelemente kann auch durch Einstellen ihrer Konsolidierungsparameter, wie z. B. Druck und Sinter Temperatur, variiert werden.

Die Druckelemente können durch oben beschriebene Verfahren und auch (für Druckbänder) thermisches Plasmasprühbeschichten auf einem biegsamen Substrat, physikalisches Aufdampfen (PVD) oder chemisches Aufdampfen (CVD) eines Verbundstoffes aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid auf einem geeigneten halbharten und harten Substrat hergestellt werden. Im Fall von PVD oder CVD können Druckbänder entweder auf dem Substrat gelassen oder können vom Substrat abgeschält werden, oder das Substrat kann chemisch aufgelöst werden. Alternativ dazu können keramische Druckbänder durch herkömmliche Verfahren, wie z. B. Schlickergießen, Bandgießen, Tauchbeschichtung und Sol-Gel-Verfahren, gebildet werden.

Thermische oder Plasmasprüh- und CVD- und PVD-Prozesse können entweder in einer Luft- oder in einer Sauer-

stoffumgebung ausgeführt werden, um hydrophile, nicht gebildete Druckflächen herzustellen. Dem gegenüber sind, falls diese Prozesse in einer Schutzgasatmosphäre (engl. inert atmosphere), wie z. B. in Argon oder Stickstoff, ausgeführt werden, die so hergestellten Druckflächen ihrer Natur nach oleophil. Die durch andere herkömmliche Verfahren präparierten Druckbänder erfordern ein Sintern der "ungebrannten" (engl. green) Bänder bei einer geeigneten hohen Temperatur (z. B. 1200 bis 1600°C) während einer geeigneten Zeitspanne (1 bis 3 Stunden) in Luft, einer Sauerstoff- oder Schutzgasatmosphäre.

Die Druckfläche der Keramik aus einer Zirkonoxidlegierung kann thermisch oder mechanisch poliert oder kann, wie oben beschrieben wurde, in der "gesinterten", "beschichteten" oder "gesprühten" Form verwendet werden. Die Druckfläche wird vorzugsweise bis zu einer durchschnittlichen Rauigkeit von weniger als 0,1 µm poliert.

In einer Ausführungsform dieser Erfindung ist ein in dieser Erfindung nützliches Druckelement ein massiver oder monolithischer Druckzylinder, der teilweise oder ganz aus der erwähnten Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid besteht. Falls er zum Teil aus der Keramik besteht, ist zumindest die äußere Druckfläche so aufgebaut. Ein repräsentatives Beispiel eines solchen Druckzylinders ist in Fig. 1 dargestellt. Ein massiver drehender Druckzylinder 10 besteht durchgehend aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid und hat eine äußere Druckfläche 20.

Eine in Fig. 2 veranschaulichte andere Ausführungsform ist ein rotierender Druckzylinder 30 mit einem Metallkern 40, auf dem in geeigneter Weise eine Schicht oder Schale 45 aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid aufgebracht oder beschichtet wurde, um eine aus der Keramik bestehende äußere Druckfläche 50 zu schaffen. Alternativ dazu kann die Schicht oder Schale 45 aus der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid eine hohle zylindrische Druckhülse oder -hülle (siehe Fig. 3) sein, die um den Metallkern 40 herum angepaßt ist. Die Kerne solcher Druckelemente bestehen im allgemeinen aus einem oder mehreren Metallen, wie z. B. Eisenmetallen (Eisen oder Stahl), Nickel, Messing, Kupfer oder Magnesium. Stahlkerne werden bevorzugt. Die Metallkerne können hohl oder durchgehend massiv sein oder aus mehr als einer Metallart bestehen. Die auf den erwähnten Kernen angeordneten Verbundkeramiksichten aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid haben im allgemeinen eine gleichmäßige Dicke von 1 bis 10 mm.

In Fig. 3 ist noch eine andere Ausführungsform dargestellt, bei der eine hohle zylindrische Hülse 60 aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid ganz aus der Keramik besteht und eine äußere Druckfläche 70 aufweist. Solche Hülsen haben eine Dicke innerhalb eines weiten Bereichs. Für die meisten praktischen Zwecke liegt aber die Dicke zwischen 1 und 10 cm.

Fig. 4 veranschaulicht ein in dieser Erfindung nützliches Druckband in einer partiellen isometrischen Darstellung. Ein Band 80 ist eine langgestreckte Bahn 85 aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid, die eine Druckfläche 90, ein Ende 95 und einen Rand 100 mit einer definierten Dicke (wie oben beschrieben) aufweist. Eine solche Bahn kann auf einer geeigneten Bildsetzmaschine oder Druckpresse angebracht werden, wo sie gewöhnlich durch zwei oder mehr Walzen zur Verwendung beim Bilderzeugen und/oder Drucken gehalten wird. Fig. 5 zeigt so in sehr vereinfachter Weise schematisch das durch Antriebswalzen 110 und 120 gehaltene Druckband 80. Die Antriebswalze 120 und die Stützwalze 130 (engl. backing roller) schaffen einen Zwischenraum 140, durch den ein Papierblatt 145 oder ein anderes bedruckbares Substrat durchgeführt wird, nachdem

es vom Band 80 das Tintenbild 150 empfangen hat. Solche Druckmaschinen können auch Laserbilderzeugungsstationen, Farbstationen, "Lösch"-Stationen und andere Stationen und Komponenten enthalten, die beim lithographischen Drucken gewöhnlich verwendet werden.

Fig. 6 zeigt eine Ausführung einer Druckplatte, d. h. eine Druckplatte 160, die aus einem Metall- oder Polymersubstrat 170 (wie z. B. Polyester) mit einer Schicht 180 darauf aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid besteht, die die Druckfläche 190 liefert.

Die hierin beschriebenen lithographischen Druckelemente können durch irgendein geeignetes Verfahren oder Gerät, wie z. B. eine Plattensetzmaschine oder Druckpresse, bebildert werden. Die wesentliche Anforderung ist eine bildweise Belichtung durch Strahlung unter Verwendung eines Lasers, die wirksam ist, um unter Verwendung irgendeines der hierin beschriebenen Sätze von Bestrahlungsbedingungen die hydrophile Keramik einer Zirkonoxidlegierung in einen oleophilen Zustand umzuwandeln oder die oleophile Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid in einen hydrophilen Zustand umzuwandeln. Somit können die Druckelemente durch Belichtung durch eine Folie bebildert bzw. mit einem Bild versehen werden oder können von einer digitalen Information aus, wie z. B. durch die Verwendung eines Lasers, belichtet werden. Vorzugsweise werden sie direkt mittels eines Lasers geschrieben. Der mit einem geeigneten Steuersystem ausgestattete Laser kann verwendet werden, um "das Bild zu schreiben" oder um "den Hintergrund zu schreiben".

Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung werden hergestellt, wenn ein Sintern oder eine thermische Verarbeitung in Luft oder einer Sauerstoffatmosphäre ausgeführt wird. Verbundkeramiken aus einer Legierung aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid einer substöchiometrischen Zusammensetzung werden hergestellt, wenn ein Sintern oder eine thermische Verarbeitung in einer Schutzgas- oder reduzierenden Atmosphäre ausgeführt wird, oder indem sie einer elektromagnetischen Bestrahlung ausgesetzt werden.

Die bevorzugten Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Yttriumoxid-Aluminiumoxid mit stöchiometrischem Zirkonoxid haben eine schmutzig-weiße Farbe und sind äußerst hydrophil. Die Wirkung des Laserstrahls wandelt die schmutzigweiße Keramik in eine schwarze substöchiometrische Keramik um, die stark oleophil ist. Die schmutzig-weißen und schwarzen Zusammensetzungen zeigen verschiedene Oberflächenenergien, wobei so ermöglicht wird, daß ein Gebiet hydrophil und das andere oleophil ist. Das Bebildern der Druckfläche erfolgt aufgrund einer photounterstützten Reduktion, während eine Bildlöschung infolge entweder einer thermisch unterstützten Reoxidation oder einer photounterstützten thermischen Reoxidation erfolgt.

Zum Bebildern der Druckfläche aus der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid wird bevorzugt, einen Hochintensitätslaserstrahl mit einer Leistungsdichte bei der Druckfläche von  $30 \times 10^6$  bis  $850 \times 10^6$  Watt/cm<sup>2</sup> und eher vorzugsweise  $75 \times 10^6$  bis  $425 \times 10^6$  Watt/cm<sup>2</sup> zu verwenden. Jede geeignete Belichtung durch elektromagnetische Strahlung einer geeigneten Wellenlänge kann jedoch in der praktischen Anwendung dieser Erfindung verwendet werden.

Ein besonders bevorzugter Laser zum Bebildern des lithographischen Druckbandes dieser Erfindung ist ein Nd:YAG-Laser, der gütemoduliert und optisch mit einer Krypton-Bogenlampe gepumpt wird. Die Wellenlänge eines solchen Lasers beträgt 1,064 µm.

Zur Verwendung beim Umwandlungsprozeß von hydrophil in oleophil ist der folgende Parametersatz für ein Laser-

system charakteristisch, der besonders nützlich ist, um ein lokalisiertes Schmelzen des Verbundstoffs aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid in den belichteten Bereichen der Druckfläche zu liefern.

#### 5 Laserleistung:

Dauerstrich-Durchschnitt – 0,1 bis 50 Watt, vorzugsweise 0,5 bis 30 Watt,

Spitzenleistung (gütemoduliert) – 6000 bis  $10^5$  Watt, vorzugsweise von 6000 bis 70 000 Watt,

10 Leistungsdichte –  $30 \times 10^6$  bis  $850 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise von  $75 \times 10^6$  bis  $425 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>,

Fleckgröße in der TEM<sub>00</sub>-Mode = 100 µm.

Strom = 15 bis 24 Ampere, vorzugsweise 18 bis 24 Ampere,

15 Laserenergie =  $6 \times 10^{-4}$  bis  $5,5 \times 10^{-3}$  J, vorzugsweise  $6 \times 10^{-4}$  bis  $3 \times 10^{-4}$  J,

Energiedichte = 5 bis 65 J/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 7 bis 40 J/cm<sup>2</sup>,

Pulsrate = 0,5 bis 50 kHz, vorzugsweise 1 bis 30 kHz,

Pulsbreite = 50 bis 500 µs, vorzugsweise 80 bis 300 µs,

Scan-Feld =  $11,5 \times 11,5$  cm,

20 Scan-Geschwindigkeit = 30 bis 1000 mm/s, vorzugsweise 100 bis 500 mm/s,

Wiederholbarkeit im Jitter von Puls zu Puls (engl. pulse to pulse jitter) = 25% bei hoher Gütemodulationsrate (etwa 30 kHz), < 10% bei niedriger Gütemodulationsrate (etwa 1 kHz).

Um durch Ablation des Verbundstoffes aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid in den belichteten Bereichen der Druckfläche ein Bild zu erzeugen, ist der folgende Parametersatz für das Lasersystem charakteristisch.

#### 30 Laserenergie:

Dauerstrich-Durchschnitt – 0,1 bis 50 Watt, vorzugsweise 0,5 bis 30 Watt,

Spitzenleistung (gütemoduliert) – 6000 bis  $10^5$  Watt, vorzugsweise 6000 bis 70 000 Watt,

35 Leistungsdichte –  $30 \times 10^6$  bis  $850 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise  $75 \times 10^6$  bis  $425 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>,

Fleckgröße in der TEM<sub>00</sub>-Mode = 100 µm,

Strom = 15 bis 24 Ampere, vorzugsweise 18 bis 24 Ampere,

Laserenergie =  $6 \times 10^{-4}$  bis  $5,5 \times 10^{-3}$  J, vorzugsweise  $6 \times 10^{-4}$  bis  $3 \times 10^{-3}$  J,

40 Energiedichte = 5 bis 65 J/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 7 bis 40 J/cm<sup>2</sup>,

Pulsrate = 0,5 bis 50 kHz, vorzugsweise 1 bis 30 kHz,

Pulsbreite = 50 bis 300 ns, vorzugsweise 80 bis 150 ns,

Scan-Feld =  $11,5 \times 11,5$  cm,

45 Scan-Geschwindigkeit = bis zu 3 m/s,

vorzugsweise 2 bis etwa 3 m/s, und

Wiederholbarkeit im Jitter von Puls zu Puls = etwa 25% bei hoher Gütemodulationsrate (etwa 30 kHz), < 10% bei niedriger Gütemodulationsrate (etwa 1 kHz).

50 Trümmern von der Ablationsbilderzeugung können unter Verwendung eines beliebigen bekannten Verfahrens und Geräts, einschließlich Wischen, Bürsten und Vakuumbeseitigung, mit oder ohne reinigende Lösungsmittel, entfernt werden.

55 Welches Mittel zur Bilderzeugung, Ablation oder Schmelzen, auch immer verwendet wird, die Laserbilder können von der Druckfläche aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid leicht gelöscht werden. Das Druckelement wird auf eine beliebige geeignete Art und Weise unter Verwendung bekannter Reinigungsvorrichtungen und -prozeduren von Drucktinte gereinigt. Das Bild wird dann durch entweder Heizen der Oberfläche in Luft oder Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur (Temperaturen von 300 bis 500°C während einer Zeitspanne von 5 bis 60 Minuten sind im allgemeinen geeignet, wobei eine Temperatur von 400°C für eine Zeitspanne von 10 Minuten bevorzugt wird) oder durch Behandeln der Druckfläche mit einem CO<sub>2</sub>-Laser gelöscht, der gemäß den folgenden Parame-



tern arbeitet:

Wellenlänge: 10,6  $\mu\text{m}$ .

Spitzenleistung: 300 Watt (betrieben bei 20% Arbeitszyklus).

Durchschnittsleistung: 70 Watt.

Strahlgröße: 500  $\mu\text{m}$ , wobei die Strahlbreite pulsmoduliert wird.

Zusätzlich zu dessen Verwendung als Einrichtung zum Löschen des Bildes kann ein  $\text{CO}_2$ -Laser als eine Einrichtung zum Ausführen einer bildweisen Belichtung in dem Prozeß verwendet werden, der eine Umwandlung von oleophil in hydrophil nutzt.

In dem Bilderzeugungsprozeß wird nur die Druckfläche der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid geändert. Das erzeugte Bild ist jedoch ein permanentes Bild, das nur durch z. B. die hierin beschriebene thermisch aktivierte oder laserunterstützte Oxidation entfernt werden kann.

Bei Abschluß eines Drucklaufs kann die Druckfläche des Druckelements auf jede geeignete Weise von Tinte gereinigt werden. Das Bild kann dann gelöscht werden, und das Druckelement kann neu bebildert und wieder verwendet werden. Diese Sequenz von Schritten kann immer wieder wiederholt, da das Druckelement extrem dauerhaft und verschleißfest ist.

In den unten angegebenen Beispielen wurden die Bilder mit einem digitalen Flachbettscanner oder einer Kodak-Photo-CD elektronisch gefangen. Die eingefangenen Bilder wurden in eine geeignete Punktdichte im Bereich von 80 bis 250 Punkte/cm umgewandelt. Diese Bilder wurden dann durch Phasenmodulieren in Halbtöne auf zwei Farben reduziert. Eine Raster-Vektor-Umwandlungsoperation wurde dann an den Halbtönen ausgeführt. Die umgewandelten Vektordaten in der Form von Plotdateien wurden gespeichert und mit dem Laser auf die keramische Druckfläche geschnitten. Das Markierungssystem akzeptiert nur Vektorkoordinatenanweisungen. Diese Anweisungen werden in Form einer Plotdatei zugeführt. Die Plotdateien werden direkt in die Treiberelektronik des Scanners geladen. Die elektronisch gespeicherten photographischen Bilder können unter Verwendung mehrerer handelsüblich erhältlicher Softwarepakete, wie z. B. CORAL DRIVE oder ENVISION-IT durch Envision Solutions Technology, in ein Vektorformat umgewandelt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele ihrer praktischen Umsetzung weiter veranschaulicht.

#### Beispiel 1

Ein Druckband wurde präpariert und wie folgt bebildert: Druckbänder aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid wurden durch irgendeinen der folgenden einen Dick- oder Dünnschicht bildenden Prozesse entweder auf einem biegsamen Substrat oder als eine monolithische Bahn präpariert. Die bandbildenden Prozesse umfassen thermisches oder Plasmasprühen, physikalisches Aufdampfen (PVD), wie z. B. ionenstrahlunterstütztes Sputtern, chemisches Aufdampfen (CVD), einen Sol-Gel-Film bildende Verfahren, Tauchbeschichten und Schlickergießen. Die angeführten Verfahren und die geeignete Wahl von Vorprodukten sind in der Technik bekannt. In bestimmten experimentellen Prozeduren wurden die Bänder als fortlaufende Bahnen gebildet.

In einem Fall wurden Plasmasprüh/thermische Sprühverfahren verwendet, wobei ein PLASMADYNE SG-100-Brenner verwendet wurde. Das Sprühen eines Gemisches aus einer Legierung aus Zirkonoxid und 3 Molprozent Yttriumoxid und Alpha-Aluminiumoxid (20 Gewichtsprozent des gesamten Verbundstoffes) wurden auf entweder

0,13 mm (5 mil) oder 0,26 mm (10 mil) Substraten aus rostfreiem Stahl ausgeführt. Die Größenverteilung der Feinpartikel in dem Ausgangspulvermaterial zeigte eine erhebliche Verbesserung in der gesprühten Druckhanddichte. Vor einem Sprühen wurden die Substrate sandgeblasen, um eine Haftung des gesprühten Verbundstoffes aus Zirkonoxid-Yttriumoxid-Aluminiumoxid zu verbessern. Eine Beschichtung mit dem PLASMADYNE SG-100-Brenner erzeugte über die ganze Länge und Breite des resultierenden Druckbandes eine gleichmäßige Beschichtungsdicke.

In einer anderen Ausführungsform wurde ein physikalisches Aufdampfverfahren (PVD-Verfahren), genauer gesagt ein ionenstrahlunterstütztes Sputtern, verwendet, um Druckbänder aus einer mit Yttriumoxid dotierten Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid zu präparieren. Weitere Einzelheiten solcher Prozeduren sind in US-A-5 075 537 und US-A-5 086 035 angegeben.

Die resultierenden Druckbänder aus der Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid wurden unter Verwendung der im Beispiel 2 unten beschriebenen Prozedur bebildert.

#### Beispiel 2

Bilder mit Halbtönen bis kontinuierlichen Tönen wurden auf mehreren typischen Druckbändern aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid gebildet, wie oben beschrieben wurde. Eine Oberfläche jedes Druckbandes wurde durch Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser bebildert, so daß die gesamte Druckfläche geschmolzen und geschwärzt wurde. Der Nd:YAG-Laser wurde gütemoduliert und mit einer Krypton-Bogenlampe optisch gepumpt. Die Fleckgröße oder der Strahldurchmesser betrug ungefähr 100  $\mu\text{m}$  in TEM (Mode niedriger Ordnung). Die schwarze oleophile Druckfläche wurde bei entweder 0,488 oder 1,064  $\mu\text{m}$  bebildert, um hydrophile Bilder zu liefern.

#### Beispiel 3

Durch den Plasmasprühprozeß wurden, wie oben beschrieben, mehrere Druckbänder aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid in Form ununterbrochener Bahnen präpariert. Solche Druckbänder wurden um zwei Antriebswalzen in einer gewöhnlichen Druckpresse gewickelt, wie in Fig. 5 veranschaulicht ist. Diese Druckbänder wurden, wie in Beispiel 2 oben beschrieben wurde, bebildert.

#### Beispiel 4

Ein Druckband, das wie im obigen Beispiel 2 beschrieben präpariert und bebildert wurde, wurde in folgender Weise zum Drucken verwendet.

Das bebilderte Druckband wurde mit Wischwasser gereinigt, das aus einem SLM-OD-Wischwasserkonzentrat von Mitsubishi bestand. Das Konzentrat wurde mit destilliertem Wasser und Isopropylalkohol verdünnt. Überschüssiges Fluid wurde unter Verwendung eines flusenfreien Baumwollkissens weggewischt. Schwarze Drucktinte auf Ölbasis, Itek Mega Offset Tinte, wurde durch eine Handrolle auf das Druckband aufgetragen. Die Tinte haftete selektiv nur auf den bebilderten Bereichen. Das Bild wurde auf ein leeres Papier übertragen, indem das Papier über die Platte gelegt und auf das Papier Druck angewandt wurde.

#### Beispiel 5

Das im obigen Beispiel 4 beschriebene und verwendete Druckband wurde von Drucktinte gereinigt, "gelöscht" und



in folgender Weise wiederverwendet.

Nach Beseitigung der Drucktinte, wie in Beispiel 4 beschrieben wurde, wurde das Druckband einer großen Hitze (etwa 400°C) ausgesetzt, um das Bild zu löschen. Das Druckband wurde dann erneut bebildert, erneut mit Tinte versehen und zum Drucken wiederverwendet, wie in den vorherigen Beispielen beschrieben wurde.

#### Beispiel 6

Keramische Druckplatten wurden in Form von 1 mm dicken Lagen von 80 mm × 60 mm aus einer gesinterten, mit Yttriumoxid dotierten Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid präpariert. Die Druckplatten wurden wie oben im Beispiel 2 beschrieben bebildert.

#### Beispiel 7

Ein Zylinder oder eine Hülse aus einer Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid wurde aus hochdichten Verbundkeramiken aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid in irgendeiner der folgenden Formen präpariert: als eine monolithische Trommel oder ein monolithischer Druckzylinder, als eine auf einer Metalltrommel oder einem Kern montierte Druckschale oder als eine hohle Druckhülse. Jede dieser drei Formen wurde unter Verwendung eines mit Yttriumoxid dotierten Verbundstoffes aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid präpariert, wobei einer der folgenden Herstellungsprozesse verwendet wurde:

- Trockenpressen in die gewünschte oder beinahe gewünschte Form,
- Kaltes isostatisches Pressen und Vorpreßling-Bearbeitung und
- Spritzgießen und Entbinden.

Nach jedem dieser Prozesse wurde das Druckelement dann einer hohen Temperatur (etwa 1500°C), einem Sintern und einer Endbearbeitung in die gewünschten Abmessungen unterzogen.

Die Druckschale oder -hülse wurden ebenfalls durch Schlickergießen eines Verbundstoffes aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid auf einem nicht-keramischen Kern und anschließendes Sintern präpariert. Die Schalen wurden auf Metallkernen entweder durch Schrumpf- oder Preßpassung montiert.

Die Druckzylinder und -hülsen wurden wie im obigen Beispiel 2 beschrieben bebildert.

#### Beispiele 8-14

Die Beispiele 1 bis 7 wurden genau wiederholt, außer daß der oben beschriebene Satz von Laserbilderzeugungsbedingungen verwendet wurde, um eine Ablation der Druckfläche zu liefern. Eine akzeptable Bilderzeugung und ein akzeptables Drucken wurden mit allen Druckelementen durchgeführt. Außerdem wurde das Bild wie im Beispiel 5 oben beschrieben gelöscht. Das Druckelement wurde erneut bebildert und wieder verwendet.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Bilderzeugung mit den Schritten:
  - Bereitstellen eines lithographischen Druckelements mit einer lithographischen Druckfläche aus einer Verbundkeramik aus: (1) einer Zirkonoxidlegierung und (2) Aluminiumoxid, wobei die Verbundkeramik eine Dichte von 5,0 bis

6,05 g/cm<sup>3</sup> aufweist und zu 0,1 bis 50 Gewichtsprozent aus Aluminiumoxid besteht, und  
 B) Erzeugen eines Bildes auf der Druckfläche durch bildweises Belichten der Druckfläche mit elektromagnetischen Strahlung, die durch einen Laser unter einem der folgenden Sätze von Bedingungen 1) oder 2) geliefert wird:

- ein Durchschnittsleistungspegel von 0,1 bis 50 Watt, eine Spitzenleistung von 6000 bis 100 000 Watt (im gütemodulierten Modus), eine Pulsrate von bis zu 50 kHz, eine Durchschnittspulsbreite von 50 bis 500 µs, und eine Scan-Geschwindigkeit von 30 bis 1000 mm/s, um die Zirkonoxidlegierung in den belichteten Bereichen der Druckfläche zu schmelzen, oder
  - ein Durchschnittsleistungspegel von 0,1 bis 50 Watt, eine Spitzenleistung von 6000 bis 100 000 Watt (im gütemodulierten Modus), eine Pulsrate von bis zu 50 kHz, eine Durchschnittspulsbreite von 50 bis 300 ns, und eine Scan-Geschwindigkeit von bis 3 m/s, um die Zirkonoxidlegierung in den belichteten Bereichen der Druckfläche einer Ablation zu unterziehen, wodurch die Druckfläche in den belichteten Flächen der Druckfläche von einem hydrophilen in einen oleophilen Zustand oder von einem oleophilen in einen hydrophilen Zustand übergeführt wird und eine lithographische Druckfläche mit sowohl Bildbereichen als auch Nicht-Bildbereichen erzeugt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, worin die Verbundkeramik aus 10 bis 30 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Aluminiumoxid besteht.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Zirkonoxidlegierung zu 80 bis 100% in der tetragonalen Form ist.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Zirkonoxidlegierung ein sekundäres Oxid aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einem Oxid eines seltenen Erdmetalls und einer Kombination irgendwelcher dieser Elemente besteht.
  - Verfahren nach Anspruch 4, worin das molare Verhältnis des sekundären Oxids zum Zirkonoxid von 0,1 : 99,99 bis 25 : 75 reicht.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Verbundkeramik aus einem Gemisch einer Zirkonoxid-Yttriumoxid-Legierung und  $\alpha$ -Aluminiumoxid besteht, das molare Verhältnis von Yttriumoxid zu Zirkonoxid von 0,5 : 99,5 bis 5,0 : 95,0 reicht und das Zirkonoxid zu 100% in der tetragonalen Form ist.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Druckelement eine Druckplatte, ein Druckzylinder oder eine Druckhülse ist und die Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid eine Dichte von 5,0 bis 5,5 g/cm<sup>3</sup>, eine Korngröße von 0,2 bis 1 µm und eine Porosität von weniger als 0,1% aufweist.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Druckelement ein Druckband ist und die Verbundkeramik aus Zirkonoxid-Aluminiumoxid eine Dichte von 5 bis 5,2 g/cm<sup>3</sup>, eine Korngröße von 0,2 bis 1 µm,

eine Durchschnittsdicke von 0,5 bis 5 mm und eine Porosität von bis zu 2% aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Laserbilderzeugung unter den folgenden Sätzen von Bedingungen 1) oder 2) ausgeführt wird:

1) ein Durchschnittsleistungspegel von 0,5 bis 30 Watt,  
eine Spitzenleistung von 6000 bis 70 000 Watt,  
eine Pulsrate von 1 bis 30 kHz,  
eine Durchschnittspulsbreite von 80 bis 300  $\mu$ s, 10  
und  
eine Scan-Geschwindigkeit von 100 bis 500 mm/s, oder

2) ein Durchschnittsleistungspegel von 0,5 bis 30 Watt, 15  
eine Spitzenleistung von 6000 bis 70 000 Watt,  
eine Pulsrate von 1 bis 30 kHz,  
eine Durchschnittspulsbreite von 80 bis 150 ns,  
und  
eine Scan-Geschwindigkeit von 2 bis 3 m/s. 20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, mit den zusätzlichen Schritten:

C) Zusammenbringen der lithographischen Druckfläche mit wäßrigem Wischwasser und einer lithographischen Drucktinte, wodurch eine mit Tinte versehene lithographische Druckfläche gebildet wird, und 25

D) Zusammenbringen der mit Tinte versehenen lithographischen Druckfläche mit einem Substrat, um dadurch die Drucktinte auf das Substrat zu übertragen, was darauf ein Bild erzeugt. 30

11. Verfahren nach Anspruch 10, ferner mit einem Reinigen der Tinte von der Druckfläche und Löschen des Bildes.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin das Bild gelöscht wird, indem die gereinigte Druckfläche bei 300 bis 500°C während bis zu 60 Minuten geheizt oder die gereinigte Druckfläche einem bei einer Wellenlänge von 10,6  $\mu$ m emittierenden Kohlendioxidlaser oder einem bei einer Wellenlänge von 0,488  $\mu$ m emittierenden Argonlaser ausgesetzt wird. 40

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

45

50

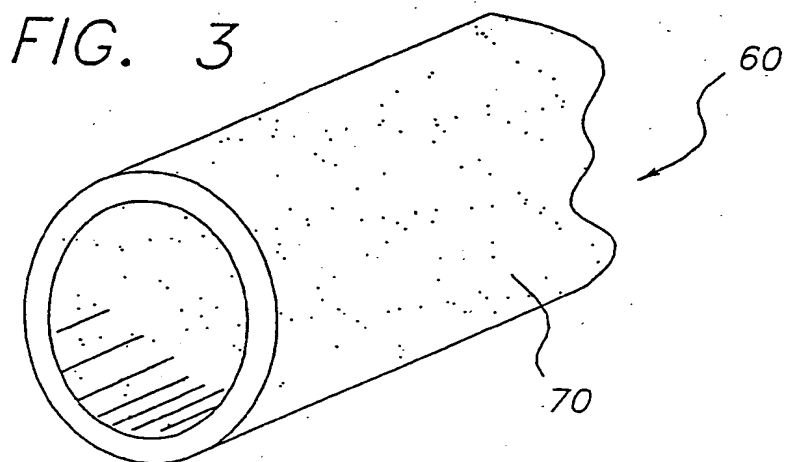
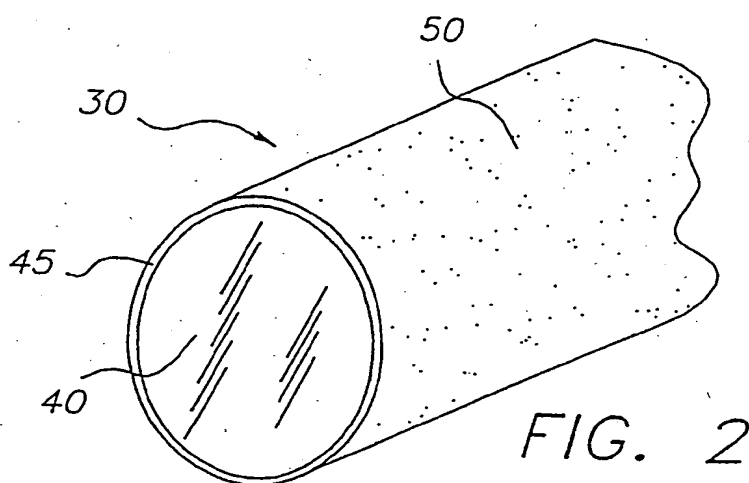
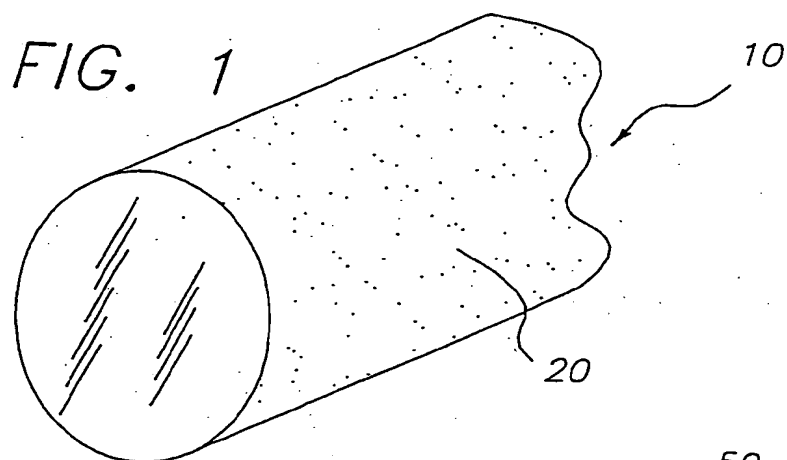
55

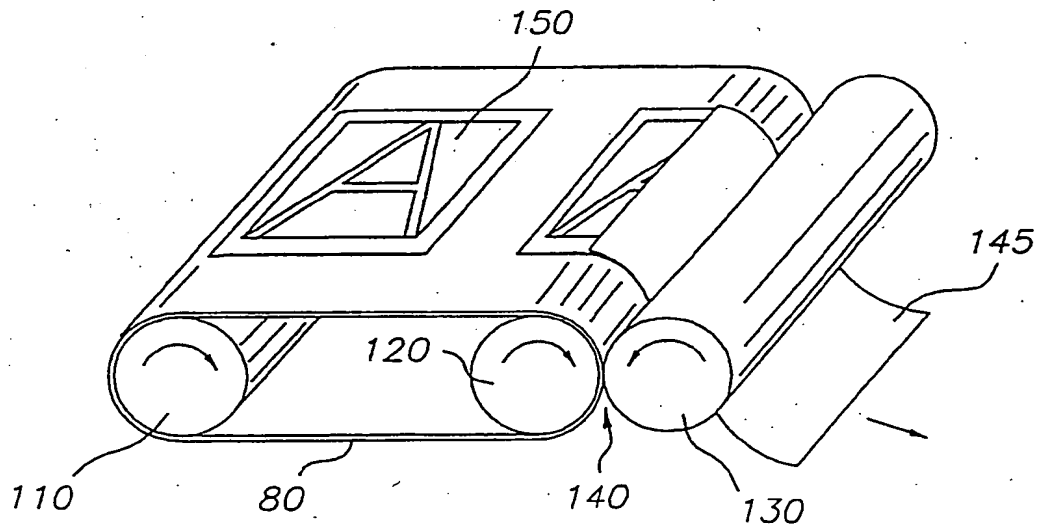
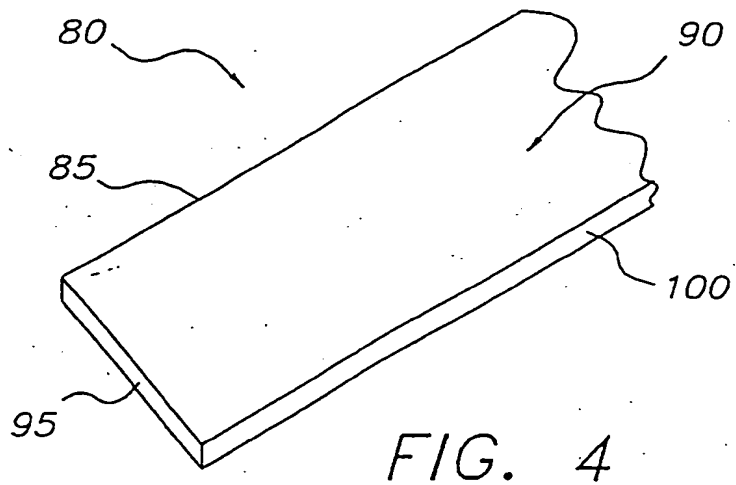
60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





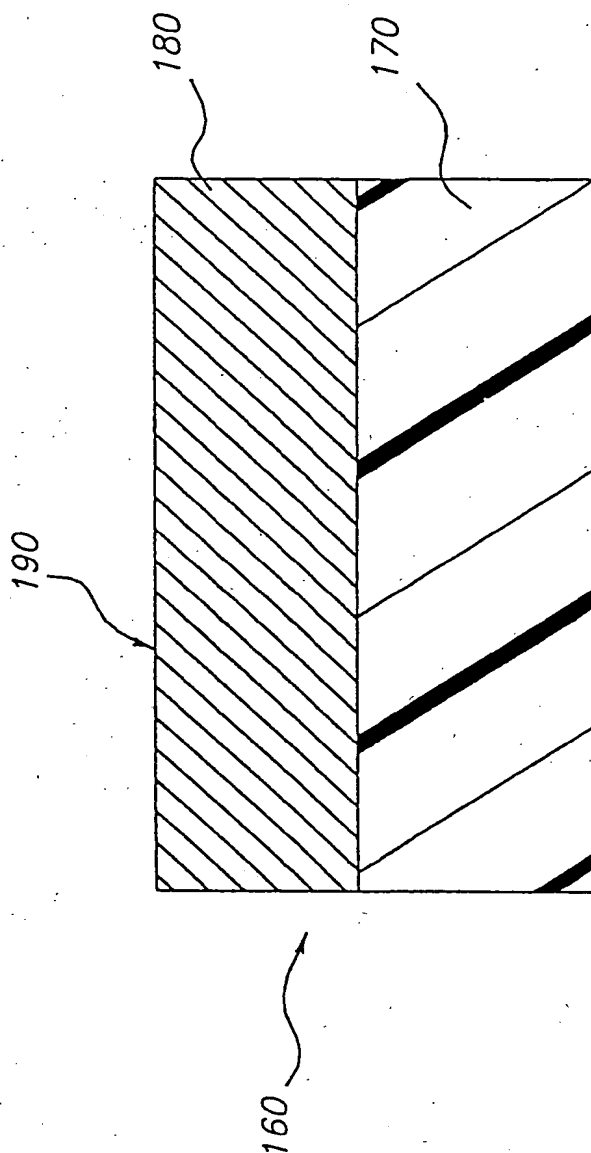
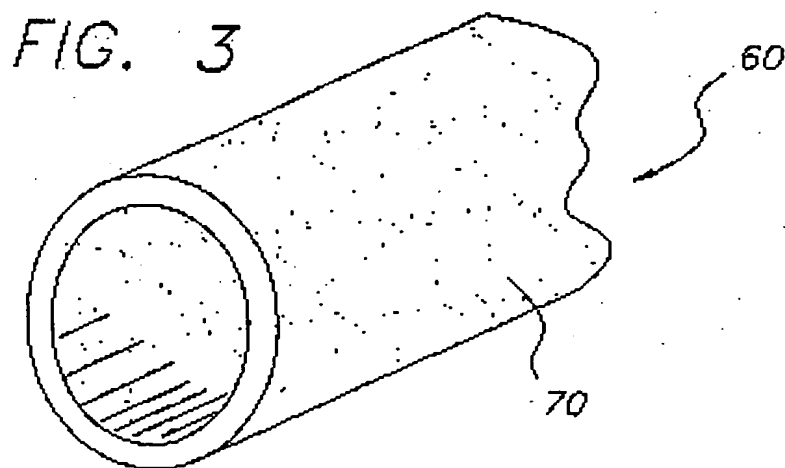
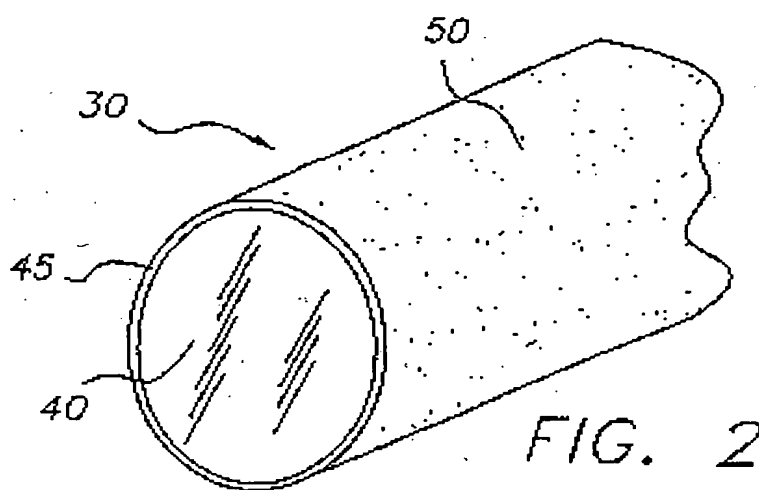
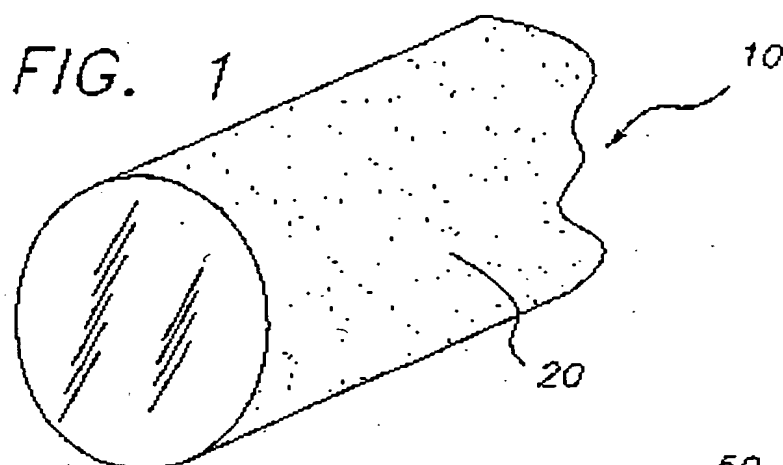
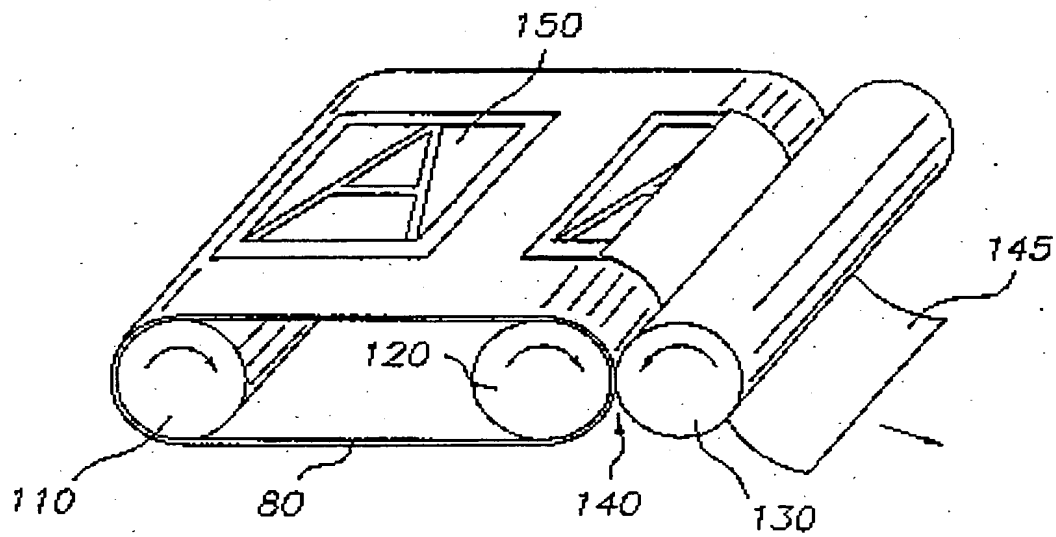
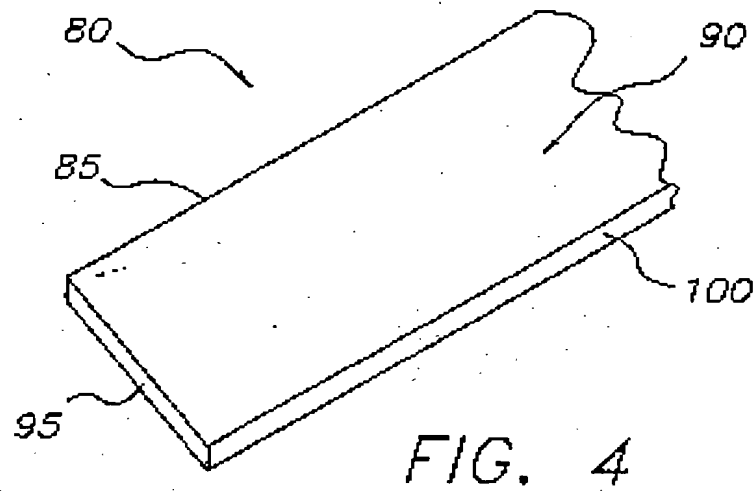


FIG. 6







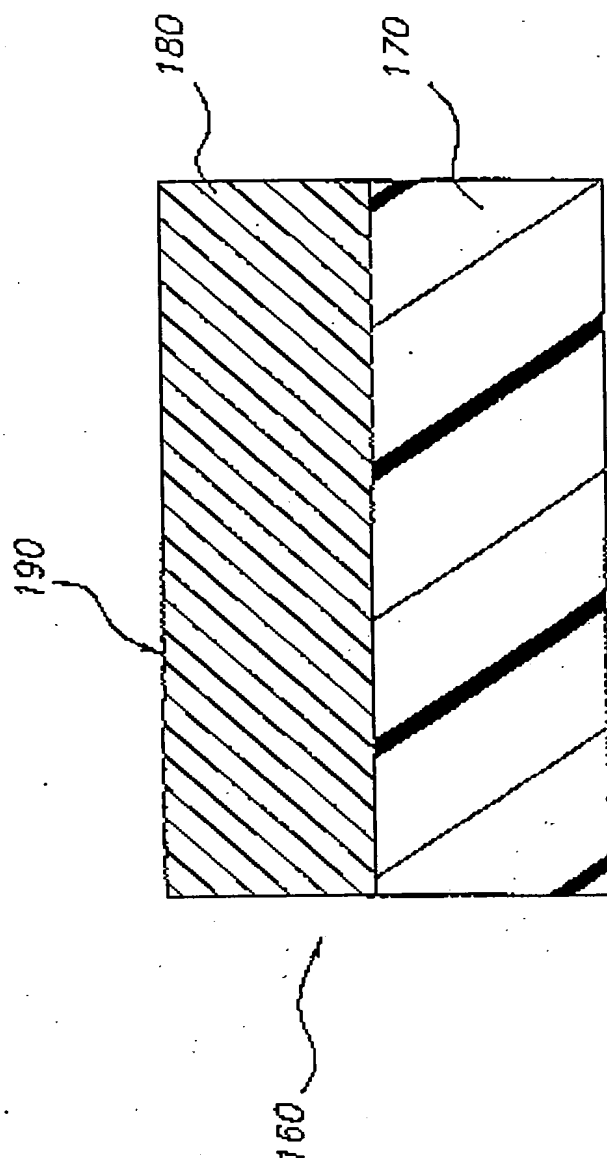


FIG. 6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**